

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
11 de Marzo de 2004 (11.03.2004)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2004/020539 A1

- (51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: C09D 11/02, B41M 7/00
- (74) Mandatario: MANRESA VAL, Manuel; MANUEL DE RAFAEL Y CIA, SL, RAMBLA CATALUNYA 32, 08007 BARCELONA (ES).
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2003/000401
- (81) Estados designados (*nacional*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Fecha de presentación internacional:
31 de Julio de 2003 (31.07.2003)
- (84) Estados designados (*regional*): patente ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patente euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), patente europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
P200201983 27 de Agosto de 2002 (27.08.2002) ES
- (71) Solicitante (*para todos los Estados designados salvo US*):
DROP DIGITAL PRINTING, SA [ES/ES]; CREUETA 22-24, 08700 IGUALADA (ES).
- (72) Inventor; e
- (75) Inventor/Solicitante (*para US solamente*): LÓPEZ MUÑOZ, Antonio [ES/ES]; CREUETA 22-24, 08700 IGUALADA (ES).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.



WO 2004/020539 A1

(54) Title: METHOD OF PRODUCING A DIGITAL PRINTING INK AND INK THUS OBTAINED

(54) Título: PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE UNA TINTA DE IMPRESIÓN DIGITAL Y TINTA OBTENIDA

(57) Abstract: The invention relates to a method of producing a digital printing ink and to the ink thus obtained. The inventive method comprises the following steps consisting in: dispersing colouring agents in a mixture of oligomers and monomers with a maximum particle size of 1 micrometer; diluting same with a mixture of monofunctional and multifunctional acrylic monomers until a viscosity of between 10 and 30 centipoises is obtained; introducing a photoinitiator system which causes the polymerisation of the oligomers and monomers from the first step, in the presence of radiation; and subjecting the resulting ink to a filtering process.

(57) Resumen: Comprende las siguientes fases: se dispersan unos colorantes dispersos en una mezcla de oligómeros y monómeros, con un tamaño máximo de partícula de 1 micra, se diluye con una mezcla de monómeros acrílicos monofuncionales y multifuncionales hasta que se obtiene una viscosidad entre 10 y 30 centipoises, se introduce un sistema fotoiniciador que originará el inicio de la polimerización de los oligómeros y monómeros de la primera fase, en presencia de radiación, y se somete la tinta resultante a un proceso de filtrado.

PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE UNA TINTA DE
IMPRESIÓN DIGITAL Y TINTA OBTENIDA

Procedimiento para la fabricación de una tinta de
5 impresión digital y tinta obtenida que comprende las
siguientes fases: se dispersan unos Colorantes
Dispersos en una mezcla de oligómeros y monómeros, con
un tamaño máximo de partícula de 1 micra, se diluye una
mezcla de monómeros acrílicos monofuncionales y
10 multifuncionales hasta que se obtiene una viscosidad
entre 10 y 30 centipoises, se introduce un sistema
fotoiniciador que originará el inicio de la
polimerización de los oligómeros y monómeros de la
primera fase, en presencia de radiación ultravioleta, y
15 se somete la tinta resultante a un proceso de filtrado.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Son conocidas en el estado de la técnica
20 diferentes procedimientos y tintas sublimables para
impresión digital. En concreto se trata de tintas
acuosas.

Otras tintas digitales pueden ser para impresora
láser, que son aquellas que partiendo de un tóner o
25 tinta en polvo, mediante el uso de carga electrostática
por parte de la impresora se transfiere dicha tinta con
el uso de un rayo láser.

Son también conocidas las tintas para impresoras
de inyección de tinta que utiliza unos canales para
30 dirigir la tinta a través de unos canales, cuya
información estaba previamente digitalizada en el
ordenador.

También se conocen las tintas de impresión "Computer to Plate", que consisten en que previamente se crea un archivo en un ordenador el cual electrónicamente hará las imposiciones a las placas.

5 De hecho la gran mayoría de las tintas que se conocen hasta la fecha siguen el siguiente esquema:

Un colorante sublimable o mezcla de colorantes, al que se añade una resina soluble que se utiliza como vehículo.

10 Posteriormente se introduce un disolvente orgánico (acuoso o puro), o una mezcla de un disolvente orgánico acuoso con uno puro.

Por último se utiliza una resina como espesante o de adhesivo para la tinta.

15 También se puede señalar que las resinas pueden ser idénticas y que pueden incluir aditivos como el alcohol etílico o el butanol, entre otros.

Este esquema es seguido en la Patente Española nº 413.791, de 1973 de CIBA-GEIGY AG, que consiste en un procedimiento para preparar tintas de imprimir para la impresión de transferencia por sublimación, en donde la ventaja consistía en que permitía componer preparaciones concentradas muy ricas en colorantes.

La Patente USA nº 6,383,274 describe una tinta de impresión acuosa para ink-jet, en donde el agente sangrante de la impresión comprende una composición fluorinada, en concreto una sal ácida perfluorquil. En dicha patente se señala como ventajas que estas tintas reducen el tiempo de secado, y en especial evitan que se corran las tintas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN SOLICITADA

La presente invención es un avance en el campo de la fabricación de tintas, en especial de tintas para 5 impresión digital.

Dichas tintas una vez impresas en el soporte son secadas mediante radiación, lo que provoca que la tinta se polimerice fijándose ésta inmediatamente al soporte y con un tacto seco.

10 Las tintas anteriormente señaladas, y de hecho las conocidas en el estado de la técnica por lo que se refieren a tintas de impresión digital, tienen el inconveniente de que son tintas que se "mueven" en el momento de la transferencia del colorante disperso al 15 tejido, al transferirlo mediante presión y calor los dibujos no quedan perfectos.

La presente tinta cambia por completo el concepto de tintas antes señaladas ya que dispone de un colorante sublimable o mezcla de colorantes, pero 20 carece de resina alguna para utilizarlas como vehículo, ni de disolvente orgánico ni de resina que sirva como espesante, ya que por su especial composición no se necesitan.

Todo ello es debido a que en el momento de la 25 polimerización de los monómeros y oligómeros se forma el vehículo para el procedimiento.

Al propio tiempo los propios monómeros y oligómeros hacen de disolvente, formándose asimismo la resina en el momento de la polimerización.

30 Todo lo anterior hace que tampoco sea preciso el uso del agua u otros disolventes para la fabricación de esta tinta.

CONCRETA REALIZACIÓN DE LA PATENTE SOLICITADA

Así en una concreta realización de la presente invención, para la fabricación de una tinta de impresión digital para ink-jet se deben seguir las 5 siguientes fases:

En una primera fase se procede a la dispersión de unos colorantes dispersos en una mezcla de oligómeros y monómeros, de tal modo que el tamaño máximo de partícula no sea superior a 1 micra.

10 La mencionada dispersión de colorantes dispersos se obtiene mediante el uso de un molino de bolas de alta energía, combinado con la aplicación de una temperatura constante entre 35°C y 80°C, molturando hasta obtener un tamaño de partícula medio entre 0.1 y 15 0.8 micras, mezclando todo lo anterior con una mezcla de monómeros y dispersantes, para evitar la posterior reaglomerización de los colorantes dispersos.

20 Posteriormente se diluye con una mezcla de monómeros acrílicos monofuncionales y multifuncionales hasta lograr una viscosidad entre 10 y 30 centipoises.

Así, por lo que respecta a dicho monómero acrílico monofuncional, la proporción ideal es la que se encuentra entre un 25 a un 55% del total de monómeros acrílicos. En esta concreta realización se utilizará el 25 Isobornil Acrilato.

De los Monómeros Acrílicos Multifuncionales, entre un 44 a un 75% del total de monómeros acrílicos, se debe diferenciar entre los que son Bifuncionales y los que son Trifuncionales.

30 Entre los monómeros acrílicos bifuncionales, para esta concreta realización se utilizará el Hexandioldiacrilato y el Tripropilenglicoldiacrilato.

De entre los monómeros acrílicos trifuncionales se utilizará el Trimetilolpropanotriacrilato.

Posteriormente se introduce un sistema fotoiniciador que origina el inicio de la 5 polimerización de los oligómeros y monómeros de la primera fase, debido a la liberación de radicales después de haber sido sometido a una fuente de radiación.

Más tarde, una vez ya se ha concluido con la 10 formulación de la tinta, y ya se ha obtenido la viscosidad deseada, se somete la tinta resultante a un proceso de filtrado, para retener partículas, colocando sucesivos filtros hasta finalizar con el filtro de 1 micra, reteniendo todas aquellas partículas que superen 15 dicho tamaño de 1 micra.

Esta tinta es especialmente útil para su impresión en soportes flexibles, como por ejemplo papeles, elementos plastificados, films plásticos, etc.,.

Dichos soportes flexibles, por medio de unos 20 cabezales piezo-eléctricos de gota-bajo-demanda, también llamados en el sector como ink-jet, van eyectando unas gotas de tinta hasta que se configura la imagen o ilustración deseada.

Una vez la tinta resultante se ha impreso en un 25 soporte se aplica sobre dicha tinta una fuente de radiación, por ejemplo una lámpara de luz ultravioleta o por medio de bombardeo de electrones, que fractura las moléculas del sistema fotoiniciador, pasando a tener radicales libres que reaccionan, de manera 30 violenta y rápida, con los oligómeros y monómeros, dando como resultado un polímero fijador de los colorantes dispersos al soporte impreso.

Estos soportes impresos pueden almacenarse hasta el momento en que éstos sean requeridos para su posterior utilización.

Cuando sea preciso estampar el soporte impreso en,
5 por ejemplo, un tejido, se pondrá dicho soporte impreso sobre el tejido, en concreto sobre el dorso del impreso y/o tejido a estampar, y bajo condiciones de presión y de una temperatura a partir de 150°C, se mantendrá durante un tiempo no inferior a 10 segundos.

10 Una vez haya transcurrido el periodo de tiempo antes señalado se separa el soporte impreso de la superficie del tejido, con el resultado de que el tejido ha quedado tintado por el colorante disperso de la formulación, quedando la película de tinta sobre el
15 soporte impreso.

Ello viene motivado porque se ha aprovechado una de las propiedades que se conocen de determinados colorantes dispersos es que son capaces de sublimar a altas temperaturas, de tal modo que abandonan la
20 película de tinta y tintan el tejido.

Al propio tiempo el inventor ha podido comprobar que los tejidos que se han estampado de acuerdo con la tinta antes señalada, si se trata de tejidos con fibras sintéticas, no precisan de tratamiento alguno posterior
25 a su estampación para asegurar su solidez ante los lavados.

Por el contrario si se trata de un estampado con la tinta objeto de la presente invención sobre fibras naturales, sí será preciso el uso de un tratamiento
30 previo para asegurar la solidez de dicho estampado.

La presente patente de invención describe un nuevo procedimiento para la fabricación de una tinta de impresión digital y tinta obtenida. Los ejemplos aquí

mencionados no son limitativos de la presente invención, por ello podrá tener distintas aplicaciones y/o adaptaciones, todas ellas dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la fabricación de una tinta de impresión digital **caracterizado porque comprende las 5 siguientes fases:**

- Se procede a la dispersión de unos colorantes dispersos en una mezcla de oligómeros y monómeros, con un tamaño máximo de partícula de 1 micra,
- 10 - se diluye con una mezcla de monómeros acrílicos monofuncionales y multifuncionales hasta lograr una viscosidad entre 10 y 30 centipoises,
- se introduce un sistema fotoiniciador que originará el inicio de la polimerización de los 15 oligómeros y monómeros de la primera fase, en presencia de radiación, y
- se somete la tinta resultante a un proceso de filtrado, para retener partículas, por medio de al menos un filtro, finalizando en el filtro de 20 1 micra.

2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque la mencionada dispersión de colorantes dispersos se obtiene mediante el uso de un molino de bolas de alta energía, combinado con una 25 temperatura constante entre 35°C y 80°C, molturando hasta obtener un tamaño de partícula medio entre 0.1 y 0.8 micras, mezclando todo lo anterior con una mezcla de monómeros y dispersantes.

3.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 30 1 ó 2 caracterizado porque cuando la tinta resultante se ha impreso en un soporte y se aplica sobre dicha tinta la referida fuente de radiación, que fractura las moléculas del sistema fotoiniciador, se obtienen unos

radicales libres que reaccionan con los oligómeros y monómeros, dando como resultado un polímero fijador de los colorantes dispersos al soporte.

4.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 1 ó 3 caracterizado porque como monómero acrílico monofuncional se incluye el Isobornil Acrilato en una proporción del 25 al 55% del total de monómeros acrílicos.

5.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 1 ó 3 caracterizado porque los Monómeros Acrílicos Multifuncionales son Bifuncionales y Trifuncionales y están en una proporción de un 44 a un 75% del total de monómeros acrílicos.

6.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15 5 caracterizado porque entre los monómeros acrílicos bifuncionales se encuentra el Hexandioldiacrilato.

7.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 5 caracterizado porque entre los monómeros acrílicos trifuncionales se encuentra el
20 Tripropilenglicoldiacrilato.

8.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 5 caracterizado porque entre los monómeros acrílicos trifuncionales se encuentra el Trimetanolpropanotriacrilato.

25 9.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3 3 caracterizado porque la fuente de radiación es al menos un emisor de luz ultravioleta.

30 10.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3 3 caracterizado porque la fuente de radiación es un bombardeo de electrones.

11.- Tinta para impresión digital de acuerdo con el procedimiento antes mencionado caracterizada porque comprende unos colorantes dispersos en medio orgánico

dispersados en una mezcla de oligómeros y monómeros, con un tamaño máximo de partícula de 1 micra, disueltos en una mezcla de monómeros acrílicos monofuncionales y multifuncionales hasta lograr una viscosidad entre 10 y 5 30 centipoises, con un sistema fotoiniciador que origina el inicio de la polimerización de los oligómeros y monómeros de la primera fase, siendo filtrada dicha tinta por medio de al menos un filtro, finalizando en el filtro de 1 micra.

10 12.- Tinta de acuerdo con la reivindicación 11 caracterizada porque el tamaño de los colorantes dispersos tiene un tamaño de partícula medio entre 0.1 y 0.8 micras.

13.- Tinta de acuerdo con la reivindicación 12 15 caracterizada porque los referidos colorantes dispersos se mezclan con una mezcla de monómeros y dispersantes.

14.- Tinta de acuerdo con la reivindicación 11 ó 13 caracterizada porque como monómero acrílico monofuncional se incluye el Isobornil Acrílato en una 20 proporción del 25 al 55%.

15.- Tinta de acuerdo con la reivindicación 11 ó 13 caracterizada porque los Monómeros Acrílicos Multifuncionales son Bifuncionales y Trifuncionales y están en una proporción de un 44 a un 75%.

25 16.- Tinta de acuerdo con la reivindicación 15 caracterizada porque entre los monómeros acrílicos bifuncionales se encuentra el Hexandioldiacrilato.

17.- Tinta de acuerdo con la reivindicación 15 30 caracterizada porque entre los monómeros acrílicos bifuncionales se encuentra el Tripropilenglicoldiacrilato.

18.- Tinta de acuerdo con la reivindicación 15 caracterizada porque entre los monómeros acrílicos

11

trifuncionales se encuentra el
Trimetilolpropanotriacrilato.

AVAILABILITY COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 03/00401

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D 11/02; B41M 7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D, B41M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, OEPMPAT

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | GB 2211791 A (KORES NORDIC LTD.) 12.07.1989; pages 5-8; page 10, example 1 | 1-18 |
| X | EP 106628 A (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LTD. CO.); 25.04.1984, pages 4, 5, 9, 11, 12, 15, 16 | 1-18 |
| X | GB 2303376 A (FUJITSU ISOTEC LTD.) 19.02.1997; pages 2-5 | 1-3, 9-13 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

| | |
|--|--|
| * Special categories of cited documents: | |
| "A" | document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance |
| "E" | earlier document but published on or after the international filing date |
| "L" | document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) |
| "O" | document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means |
| "P" | document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed |
| "T" | later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "X" | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "Y" | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "&" | document member of the same patent family |

| | |
|--|--|
| Date of the actual completion of the international search 06 october 2003 (06.10.03) | Date of mailing of the international search report 15 OCT 2003 |
| Name and mailing address of the ISA/ S.P.T.O. | Authorized officer |

| | |
|---------------------------|---------------------------|
| Facsimile No. | Telephone No. |
|---------------------------|---------------------------|

BEST AVAILABLE COPY**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/ ES 03/00401

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|--|--|
| GB 2211791 A | 12.07.1989 | CY 1702 A | 14.01.1994 |
| EP 106628 A | 25.04.1984 | AU 2003083 A JP 59093769 A DE 3368949 D AU 567891 B | 12.04.1984 30.05.1984 12.02.1987 10.12.1987 |
| GB 2303376 A | 19.02.1997 | WO 9628518 A DE 19680301 T,C | 19.09.1996 07.05.1997 |